UEBER DIE
EINWIRKUNG VON BROM
AUF DIE
SULFONSÄUREN DES META-KRESOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.
VON

AUGUST DREHER
AUS
FREIBURG I. B.

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1888.

UEBER DIE
EINWIRKUNG VON BROM
AUF DIE
SULFONSÄUREN DES META-KRESOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.
VON

AUGUST DREHER
AUS
FREIBURG I. B.

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0041

SEINER THEUREN MUTTER

UND

SEINER LIEBEN FRAU

IN LIEBE

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Schon seit einiger Zeit sind im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Untersuchungen unternommen worden, welchen die Absicht zu Grunde lag, festzustellen, ob auch bei der Sulfonirung der homologen Phenole dieselben Gesetzmässigkeiten, welche bisher für die Substitution des Phenols und nur einzelner seiner Homologen constatirt waren, sich als durchgehends und allgemein giltig erweisen werden.

So hat sich gezeigt, dass, entgegen früheren Angaben, beim Sulfoniren des o-Kresols die Reaction in ganz analoger Weise verläuft, wie bei der von Kekulé untersuchten Sulfonirung des Phenols, indem in der Kälte die Sulfonirung in Ortho-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe erfolgt, und daneben nur in geringen Mengen die o-Kresol-para-Sulfonsäure entsteht.

---

[1] Claus und Jackson, Journ. f. p. Chem. N. F. 38. p.

[2] Hantke, Berl. Ber. XX, 3210.

Beim Einwirken der Schwefelsäure auf Kresol in der Wärme erfolgt dagegen die Sulfonirung ausschliesslich in Para-Stellung zur Hydroxylgruppe.

Die p-Säure gibt beim Oxydiren Chinon, während das entsprechende p-Brom-o-Kresol diese Reaction nicht liefert, sondern erst dann zu Chinon oxydirt wird, — wenn man es bromirt und dadurch die zweite Ortho-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe mit Brom besetzt hat.

Durch Bromiren der ortho- und para-Sulfonsäure des o-Kresols sind Monobrom-Derivate dieser Säuren erhalten worden.

Die Derivate der p-Sulfonsäure geben bei der Oxydation Chinone, während die Derivate der o-Sulfonsäure unter Zerstörung des Molecüls oxydirt werden.

Durch die Untersuchungen von Claus und Krauss[2] ist festgestellt, dass bei der Sulfonirung von m-Kresol, unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure, spec. Gew. 1,84, stets nur eine und dieselbe Mono-Sulfonsäure erhalten wird, einerlei unter welchen Bedingungen sulfonirt wird. Nur mit viel überschüssiger, circa 50 % Anhydrit enthaltender Schwefelsäure und unter Erhitzen ist es gelungen, zwei, und erst bei Anwendung von krystallisirter rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphor-Pentoxyd, drei Sulfongruppen einzuführen. Die bei der Sulfonirung von m-Kresol erhaltene Sulfonsäure ist die para-Säure (zur Hydroxylgruppe), denn sie liefert bei der Oxydation Toluchinon.

---

[1] Journ. f. pr. Chem. N. F. 38. 334. — Jodiren. Kehrmann, Journ. f. pr. Chem. N. F. 37. 334.

[2] Claus und Krauss, Berl. Ber. XX, 3089. b.

Bei der Sulfonirung des Carvacrols:

$$C_6H_2.\underset{1}{CH_3} : \underset{2}{OH} : \underset{4}{C_3H_7}$$

erhielten Claus und Fahrion[1] ebenfalls **nur eine,** bei der Oxydation Thymo-Chinon liefernde Sulfonsäure, der demnach die Structur:

$$C_6H_2.\underset{1}{CH_3}.\underset{2}{OH} : \underset{4}{C_3H_7} : \underset{5}{SO_3H}$$

als Para-Hydroxyl-Sulfonsäure zuzuschreiben ist.

Obwohl das Carvacrol analog dem o-Kresol die Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Methyl-Gruppe enthält, so ist es doch nicht gelungen, analog der oben erwähnten Reaction des o-Kresol's, durch Sulfoniren in der Kälte die Carvacrol-oSulfonsäure darzustellen, während es andererseits gelingt, aus dem isomeren Thymol welches, in Analogie mit dem m-Kresol, Hydroxyl und Methyl in Metastellung enthält, die o-Sulfonsäure wenigstens in geringen Mengen neben der p-Sulfonsäure zu erhalten.

Da durch die vorher schon erwähnten Versuche zugleich gezeigt wurde, dass auch durch Oxydation der halogen-substituirten in Para-Stellung zum Hydroxyl sulfonirten Phenol-Sulfonsäuren halogenisirte Chinone erhalten werden können, und hierdurch ein sicherer Weg zur Darstellung solcher Körper offen steht, der zugleich über die Structur derselben keinen Zweifel lässt, so habe ich mich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus eingehender mit der Untersuchung über die Einwirkung von Brom auf die meta-Kresol-Sulfonsäure beschäftigt, indem mein Augenmerk nicht nur auf Erlangung bromirter Sulfonsäuren, sondern auch auf Darstellung halogen-substituirter Chinone gerichtet war.

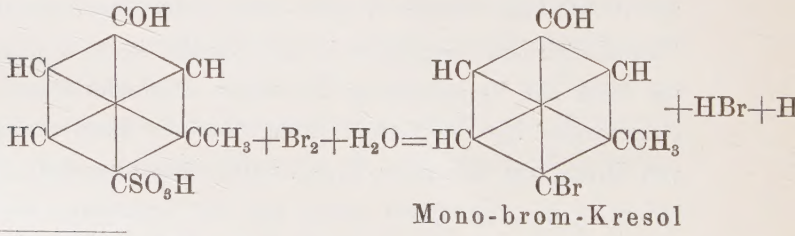
[1] Claus und Fahrion, Freiburger Inaug.-Dissert. 1886.

Wie durch verschiedene Untersuchungen, z. B. von Kelbe[1] und von Claus und Pathe[2], nachgewiesen ist, gehen in vielen Fällen bei der Einwirkung von Brom auf Sulfonsäuren in wässriger Lösung zweierlei Reactionen nebeneinander vor sich.

Einerseits nämlich wird die Sulfongruppe durch Brom ersetzt und es entsteht neben Schwefelsäure und Bromwasserstoff ein entsulfonirtes Bromproduct: Andererseits aber erfolgt eine einfache Substitution von Wasserstoff durch Brom, es entsteht eine gebromte Sulfonsäure.

In letzter Zeit ist durch Claus und Weber constatirt worden, dass auch noch eine dritte Reaction eintreten kann: Durch Bromiren einer sehr concentrirten Lösung von Sulfonsäure, also bei Gegenwart von möglichst wenig Wasser, ist die interessante Beobachtung gemacht worden, dass neben einer gebromten Mono-Sulfonsäure noch eine gebromte Di-Sulfonsäure entsteht.

Wenn nach den folgenden zwei Gleichungen nebeneinander:

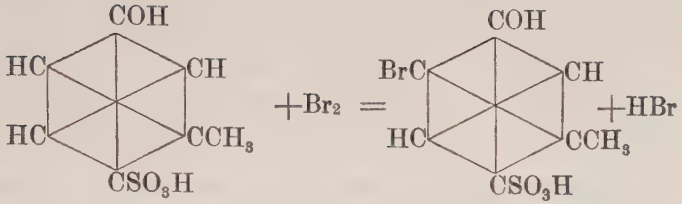


Mono-brom-Kresol

[1] Kelbe, Ann. 210, p. 248.

[2] Claus und Pathe, Freiburger Dissert. 1886.

und:



Bromkresolsulfonsäure

entstehen, so müsste bei der ersteren Einwirkungsart ein Mono-Brom-Kresol erhalten werden, in welchem das Brom die Sulfongruppe ersetzt hat und also zur Hydroxyl-Gruppe in Para-Stellung steht.

Bei der Oxydation dieses Brom-Kresols dürfte kein **gebromtes Chinon** entstehen, was ein weiterer Beweis dafür wäre, dass die Sulfongruppe zur Hydroxylgruppe in der m-Kresolsulfonsäure in para-Stellung steht.

Die nach der zweiten Umsetzungsgleichung zu erhaltende **gebromte m-Kresol-Sulfonsäure** würde, wenn durch Oxydation aus ihr ein Bromtoluchinon entsteht, einen weiteren Beleg dafür liefern, dass bei der Sulfonirung des m-Kresols **nur** die **para-Säure** entsteht.

Einen zweiten Theil meiner Arbeit widmete ich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus der Untersuchung über die Einwirkung von Brom auf die Di-Sulfonsäure des m-Kresols und dabei war es mein Augenmerk, zu constatiren, ob es gelingt, eine **gebromte Disulfonsäure** zu erhalten, oder ob die Reaction in anderer Weise verläuft; etwa in der Art, dass das Brom die eine Sulfongruppe herauswirft und ersetzt, so dass eventuell dieselbe gebromte Sulfonsäure erhalten wird, wie solche durch Einwirkung von Brom auf die para-Sulfonsäure des m-Kresol's entsteht.

Einwirkung von Brom auf das Baryumsalz der m-Kresol-p-Sulfonsäure.

Das Baryumsalz der m-Kresol-p-Sulfonsäure war nach den Angaben von Claus und Krauss[1] dargestellt.

Gleiche Gewichtstheile von m-Kresol, das in reinem Zustande von Kahlbaum in Berlin bezogen war und concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 wurden gemischt und zwar so, dass zur Schwefelsäure tropfenweise unter beständigem Schütteln das m-Kresol gegeben wurde, wobei eine ziemlich heftige Wärme-Reaction entsteht.

Nach dreitägigem Stehen wurde das Sulfonirungsproduct, das mittlerweile zu einer syrupdicken, honiggelben Masse erstarrt war, in feinem Strahl, unter beständigem Umrühren in viel Wasser gegossen, wobei sich die ganze Masse beinahe vollständig löste: Nur wenige ölige Tropfen von nicht angegriffenem m-Kresol schwammen auf der Oberfläche der Lösung.

Um dieses zu entfernen, schüttelt man die Lösung mit Aether aus, wodurch dieselbe ganz frei von m-Kresol und wasserhell erhalten wird.

[1] Claus und Krauss, Berl. Ber. Bd. XX. 3089.

Darauf neutralisirt man unter Kochen die Lösung mit kohlensaurem Baryt (mit kohlensaurem Ammon gefällt), filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab und dampft bis zur Krystallisation ein.

Ich erhielt das Baryumsalz der mono-Sulfonsäure als weisses krystallinisches Pulver, analog wie Krauss, und constatirte noch die Identität des Salzes durch die Analyse.

Analyse:

Eine Barytbestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen ergab:

0,4765 gr. wasserfreie Substanz lieferten:
0,2155 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,1267 gr. Ba, entsprechend
26,51 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
26,81 %	26,51 %.

Um Monobrom-Substitutionsproducte zu erhalten, musste ich nach der Theorie in Gemässheit der folgenden Gleichungen:

$$(C_6H_3.CH_3.OH.SO_3)_2Ba + Br_4 + 2H_2O =$$
$$2(C_6H_3.CH_3.OH.Br) + BaSO_4 + H_2SO_4 + 2HBr.$$

und:

$$(C_6H_3.CH_3.OH.SO_3)_2Ba + Br_4 =$$
$$(C_6H_2.CH_3.OH.Br.SO_3)_2Ba + 2HBr$$

auf 1 Molecül Baryumsalz der Mono-Sulfonsäure 2 Molecüle Brom einwirken lassen.

Für 20 gr. Salz ergiebt sich nach obigen Gleichungen der Ansatz:

$$511 : 320 = 20 : Br;\ Br = 13,$$

also sind 13 gr. Brom erforderlich.

Diese gab ich tropfenweise unter beständigem Schütteln durch den Scheidetrichter zu der kalten wässrigen Lösung des Baryumsalzes.

Es entsteht bald eine milchige Trübung und alles Brom verschwindet.

Ich filtrirte zunächst den weissen Niederschlag von ausgeschiedenem Bromkresol ab; später fand ich es aber nöthig, zur vollständigen Entfernung des suspendirten oder gelösten Bromkresols noch mit Aether auszuschütteln. Hierauf neutralisirte ich, um die bei der Reaction gebildete Schwefelsäure zu entfernen, die wässrige Lösung wieder mit kohlensaurem Baryt und erhielt nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts in klarer Lösung das Baryumsalz der gebromten Sulfonsäure neben Brombaryum.

Um letzteres zu entfernen, dampfte ich bis zur genügenden Concentration ein, worauf das schwerer lösliche Salz der gebromten Sulfonsäure, das nach dem Trocknen als krystallinisches Pulver erhalten wurde, zuerst auskrystallisirte.

Wie eine Reaction der Lösung dieser Krystalle mit salpetersaurem Silber ergab, war jedoch dieses Baryumsalz noch stark mit Brombaryum verunreinigt und auch nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Wasser entstand mit Silbernitrat immer noch ein bedeutender Niederschlag von Bromsilber.

Das Lösungsverhältniss des Baryumsalzes der gebromten Sulfonsäure und des Brombaryums scheint ziemlich nahe bei einander zu liegen; daher gelang es mir auf diese Art nicht, ein reines, brombaryumfreies Barytsalz zu erhalten.

Ueberdies erhielt ich eine sehr schlechte Ausbeute: Aus 20 gr. angewandtem Baryumsalz der Mono-Sulfonsäure erhielt ich nicht mehr als ca. 2 gr. Baryumsalz der gebromten Sulfonsäure, während nach theoretischer Berechnung ca. 26 gr. erhalten werden müssten.

Der Grund dieser schlechten Ausbeute ging aus der Analyse des gebildeten Bromkresols schon theilweise hervor.

Als ich um eine ganz reine Substanz zu erhalten, die beim Bromiren des Baryumsalzes der Mono-Sulfonsäure erhaltenen kleinen, weissen Nädelchen von Bromkresol einer vorsichtigen Sublimation unterwarf, und erhielt ich bei ca. 35—40° C. sublimirende lange, weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 75° C.

Eine Analyse nach Carius ergab das folgende Resultat:

0,2145 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,3327 gr. AgBr =
0,1416 gr. Br, entsprechend
66 % Br.

Berechnet für

Mono-Bromkresol:	42,7 % Br
Di-Bromkresol:	60,2 % Br
Tri-Bromkresol:	69,3 % Br.

Es geht aus dem gefundenen Bromgehalt hervor, dass die Nadeln ein **Gemisch von Dibromkresol und Tribromkresol** sind, worauf auch der Schmelzpunkt von 75° C. hindeutet.

Der Schmelzpunkt von Monobromkresol ist 56—57° C., der von Tribromkresol 81—82° C.

Krauss[1] erhielt ein ähnliches Product mit 66,8 % Bromgehalt bei Einwirkung von Fünffachbromphosphor auf die Monosulfonsäure des m-Kresols.

Wie spätere Controlanalysen bestätigten, entsteht nämlich **niemals Monobromkresol**, sondern es werden immer Gemische von Dibromkresol und Tribromkresol gebildet.

Ein grosser Theil des in die Reaction eingeführten Brom wird also zur Bildung von bromreicheren Derivaten des Kresoles verbraucht, und in Folge dessen muss natürlich bei Anwendung von nur **einem** Molecül Brom ein **entsprechender** Theil der Sulfonsäure **unverändert** bleiben.

Wie die weiter unten angeführte Analyse des Kaliumsalzes der gebromten Sulfonsäure, das später rein erhalten wurde, ergab, entsteht aber auch **nie Monobrom-sulfonsäure**, sondern **stets** gleich **Dibrom-Sulfonsäure**, was einen weiteren Erklärungspunkt für die geringe Ausbeute ergibt.

Denn als ich später das Kaliumsalz der Monosulfonsäure, statt mit 1 Molecül Brom, mit 2 Molecülen bromirte, erhielt ich neben geringeren Mengen des Gemisches von Dibromkresol und Tribromkresol eine Ausbeute von ca. 60 % an gebromter Sulfonsäure.

Die beim Bromiren des Baryumsalzes sich einstellenden Missstände, die schwierige Trennung des entstehenden Baryumsalzes vom Brombaryum, und die schlechte Ausbeute veranlassten mich einen andern Weg einzuschlagen.

[1] Krauss, Freiburger Dissert. 1887.

Einwirkung von Brom auf das Bleisalz der m-Kresol-p-Sulfonsäure.

Von dem reinen m-kresol-p-sulfonsaurem Blei, das im reinen Zustand als weisse amorphe Masse erhalten wird, wurden zwanzig Gramm in Wasser gelöst und nach der analogen Gleichung wie beim Baryumsalz mit 1 Molecül Brom, entsprechend 11,5 gr., behandelt.

Es entsteht wieder neben einem Gemisch von Dibromkresol und Tribromkresol, das durch Aether entfernt wird, in der Lösung gebromte Sulfonsäure, Bromwasserstoff und Schwefelsäure, während zugleich schwefelsaures Blei ausfällt.

Man neutralisirt wieder mit kohlensaurem Blei und dampft ein, wobei ziemlich viel Bromblei in Nadeln ausfällt.

Sobald weiter eingedampft wird, fällt neben dem Bleisalz der gebromten Sulfonsäure auch Bromblei weiter mit aus und es gelang mir auch hier trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht, eine zur Analyse geeignete, reine, von Bromblei freie Substanz zu erhalten.

Auch hier ergab sich wieder die Ausbeute also eine sehr schlechte; ich erhielt blos ca. 5 %, statt der berechneten theoretischen Ausbeute an mono-brom-monosulfonsaurem Blei von ca. 125 %.

Wie ich bei näherer Untersuchung des zurückbleibenden schwefelsauren Blei's fand, entsteht bei der Neutralisation mit Bleicarbonat auch **Bromkresolblei,** welches als ganz unlöslich in Wasser mit dem schwefelsauren Blei zurückbieibt.

Nachdem ich den Filterrückstand behufs Gewinnung sämmtlicher gebromter Sulfonsäure nochmals mit Wasser ausgekocht, versetzte ich eine Probe des Rückstandes mit ziemlich concentrirter Salpetersäure, wobei sich beim Kochen und Verdünnen mit Wasser ein grosser Theil des Filterrückstandes löste und Bromkresole sich in öligen Tropfen abschieden, nachdem die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet wurde.

Ich versuchte nun einen dritten Weg und zwar unter Anwendung der freien Monosulfonsäure: Hiebei leitete mich der Gedanke, dass bei dieser Methode die Missstände der Löslichkeit der anorganischen Bromide sowohl als die Bildung von Bromkresol-Salzen umgangen werden möchten.

Einwirkung von Brom auf die freie m-Kresol-p-Sulfonsäure.

20 gr. des Bleisalzes wurden in Wasser gelöst und unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Das Schwefelblei wird abfiltrirt.

Den 20 gr. Bleisalz entsprechen 13 gr. freie Säure, und für diese berechnen sich als 1 Molecül Brom 11 gr. Brom.

Ich bromirte mit dieser Menge wie seither und fand, dass neben Bromkresol, gebromter Sulfonsäure, freie Schwefelsäure und Bromwasserstoff entsteht, während der grösste Theil der Säure unverändert bleibt.

Behufs Entfernung der Schwefelsäure neutralisirte ich mit kohlensaurem Blei (nachdem vorher das Bromkresol durch Schütteln mit Aether entfernt worden war), filtrirte das schwefelsaure Blei ab und fällte aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff.

Somit hatte ich in der Lösung nur noch freie gebromte Sulfonsäure und Bromwasserstoff und unveränderte Sulfonsäure: Den Bromwasserstoff suchte ich durch Eindampfen zu vertreiben.

Es krystallisirte hiebei etwas freie Säure in weissen Blättchen aus; diese waren aber zur Analyse nicht zu gebrauchen, da sie noch sehr viel Bromwasserstoff enthielten.

Ein weiteres Eindampfen der Lösung ist jedoch nicht mehr zulässig, da sich die Lösung der freien Säure unter Auftreten eines starken Geruchs nach Kresol zu zersetzen beginnt.

Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens der erhaltenen freien Säure verblieb immer ein beträchtlicher Theil Bromwasserstoff anhaften.

Ein Versuch, die krystallisirte freie Säure vom Bromwasserstoff zu trennen, indem ich die Krystalle längere Zeit über Aetzkalk exsiccirte, hatte auch keinen Erfolg.

Nun unternahm ich endlich eine vierte Versuchsreihe, indem ich das Kalisalz der m-Kresol-p-sulfonsäure für die Einwirkung des Broms anwendete, und zwar war der Gedanke, der mich leitete, der dass das dabei entstehende Bromkalium in Folge seiner sehr grossen Löslichkeit in Wasser wohl leichter von dem Kalisalz der gebromten Sulfonsäure zu trennen sein dürfte.

Dieses Verfahren führte nicht nur zu besseren Ausbeuten, sondern auch zu reinen, deutlich krystallisirenden Körpern.

Einwirkung von Brom auf das Kalisalz der m-Kresol-p-Sulfonsäure.

Ich löste 102 gr. des krystallinischen Baryumsalzes der Monosulfonsäure in heissem Wasser und fällte (nach vorherigem Titriren von 20 ccm der Lösung mit schwefelsaurem Kali) die ganze Lösung mit der berechneten Menge schwefelsauren Kali's, so dass aller Baryt ausgefällt wird.

Ein kleiner Ueberschuss von schwefelsaurem Kali ist unschädlich.

Der schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. — Ich erhielt 70 gr. Kalisalz der Monosulfonsäure, also etwa 80 % der theoretischen Ausbeute vollkommen rein als weisse fettglänzende, sternförmig anschiessende Nadeln.

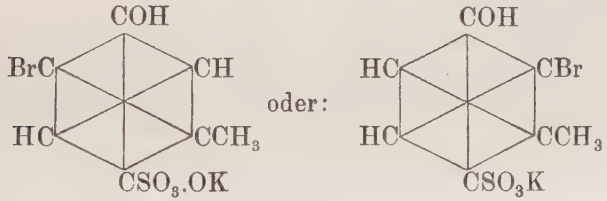
Zunächst machte ich einen Versuch, um die Einheit des erhaltenen Kalisalzes zu constatiren:

Ich krystallisirte 10 gr. des Kalisalzes aus heissem Wasser fractionirt um und sammelte die erst sich ausscheidenden Krystalle: Die Mutterlauge wurde weiter eingedampft und auf diese Art drei Fractionen von Krystallen gewonnen. Wenn diese Fractionen identisch sein

sollen, so muss man beim Bromiren ein und dasselbe Kalisalz derselben gebromten Sulfonsäure erhalten.

Ich erhielt in der That aus **allen drei Fractionen** genau dieselbe bromirte Sulfonsäure und aus dieser durch Oxydation in allen drei Fällen **dasselbe Brom-Toluchinon**, so dass es sich vollauf bestätigt, was Claus und Krauss feststellten, dass beim Sulfoniren des m-Kresol **nur eine** Monosulfonsäure, nämlich die para-Säure entsteht.

Von vorneherein war wohl anzunehmen, dass bei Einwirkung von 1 Molecül Brom auf 1 Molecül Kalisalz der Monosulfonsäure ein **Monobrom-Derivat** von der Constitution:



entstehen würde.

Ich löste dementsprechend 20 gr. Kalisalz in ca. 600 ccm Wasser und fügte, als 1 Molecül entsprechend, 13 gr. Brom, in wenig Eisessig gelöst, tropfenweise unter beständigem Umschütteln hinzu. — Die Lösung des Salzes in der ca. 30fachen Gewichtsmenge Wasser ist wesentlich: — Denn, wie sich beim Versuche zeigte, bei Anwendung von concentrirterer Lösung des Kalisalzes wirkt das Brom zu energisch ein und es entsteht **mehr** von dem Gemisch von Dibromkresol und Tribromkresol, während **weniger** gebromte Sulfonsäure entsteht und dementsprechend **mehr** Sulfonsäure unverändert bleibt.

Bei der Reaction trübt sich die Lösung milchig, das Brom verschwindet bei gutem Umschütteln fast sofort und das Kalisalz der gebromten Sulfonsäure fällt feinvertheilt in glänzenden weissen Nädelchen aus: — Sobald dieser Punkt eintritt, erhitzt man zum Kochen: Das Kalisalz löst sich vollständig, während das wenige, gebildete Bromkresol als ölige Tropfen am Boden des Gefässes haftet. — Man filtrirt jetzt heiss ab und erhält nach dem Erkalten prachtvolle schneeweisse, glänzende Nadeln vom Kalisalz der gebromten Sulfonsäure, welche meist zu kugelförmigen Aggregaten sich gruppiren.

Aus der Mutterlauge erhält man durch geeignetes Weitereindampfen eine zweite Krystallfraction des Kalisalzes, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser rein erhalten wird.

In der Lösung bleibt das gebildete, sehr leicht lösliche Bromkalium zurück, während das ziemlich schwer lösliche Kalisalz der gebromten Sulfonsäure sich durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren leicht ganz rein erhalten lässt, so dass mit salpetersaurem Silber in dessen Lüsung nur noch eine kaum merkliche Trübung von Bromsilber entsteht.

Analyse des Kaliumsalzes der gebromten Sulfonsäure.

Wasserbestimmung:

Das lufttrockene Salz wurde bei 115—120° C. ca. 3 Stunden erwärmt:

0,4635 gr. Salz verlor dabei
0,0280 gr. H_2O, entsprechend
6,0 % H_2O.

Diese Menge entspricht recht genau:

1 Mol. H_2O,

denn für die Formel des Salzes, die durch die Kalibestimmung und die Bromanalyse als:

$C_6H.CH_3.Br_2.OH.SO_3K$

festgestellt wurde, ergibt sich nach der Berechnung für 1 Molecül Wasser:

5,9 % H_2O.

Kaliumbestimmung:

Eine Kaliumbestimmung der entwässerten Substanz durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen:

0,1335 gr. Salz ergibt
0,0966 gr. K_2SO_4 =
0,0433 gr. K, oder
9,9 % K.

Berechnet für das Kaliumsalz einer Monobromkresolsulfonsäure:	12,7 % K,
Berechnet für das Kaliumsalz einer Dibromkresolsulfonsäure:	10,1 % K,
Gefunden:	9,9 % K.

Unser Befund stimmt also **nicht** mit der Zusammensetzung des Kaliumsalzes einer **Monobrom**kresolsulfonsäure überein, denn dieses Salz verlangt:

12,7 %.

Diese Analyse weist vielmehr auf das Salz einer **zweifach**gebromten Sulfonsäure hin.

Berechnet:	Gefunden:
10,1 % K	9,9 % K.

Brombestimmung:

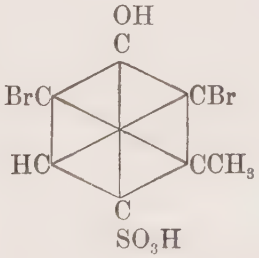
Eine Bromanalyse des Kalisalzes nach Carius ergab:

0,2670 gr. angew. wasserfreie Substanz lieferte
0,2618 gr. AgBr, entsprechend
0,1114 gr. Br, entsprechend
41,7 % Br.

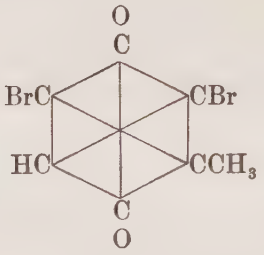
Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_3.OH.Br_2.SO_3K$:	
Br = 41.7 %	Br = 41,7 %.

Es liegt somit der Beweis vor, dass nicht Monobromsulfonsäure entsteht, sondern **dass gleich 2 Bromatome** in den Kern substituirend eintreten, was zum Ueberfluss die weiteren Analysen des Baryumsalzes der gebromten Sulfonsäure, sowie der verschiedenen anderen Derivate, wie des Bromtoluchinons, vollauf bestätigt haben.

Ist es schon an und für sich mehr als wahrscheinlich, dass die beiden Bromatome die beiden o-Stellungen zum Hydroxyl, — welche zugleich die beiden m-Stellungen zur Sulfongruppe sind, und von denen die eine zur Methylgruppe para-, die andere ortho-ständig ist — einnehmen, so wird die dieser Ableitung entsprechende Constitutionsformel:



direct bewiesen durch die Ueberführung der Säure in das Dibromtoluchinon vom Schmelzpunkt 115° C. (uncorr.) welchem nach der Untersuchung von Claus und Hirsch[1] unzweifelhaft die Structur:



zukommt.

Um zunächst vollständige Sicherheit über den Bromgehalt der gebildeten Säure zu erhalten, habe ich auch noch das Baryumsalz derselben dargestellt und ebenfalls analysirt.

[1] Journ. f. pr. Chem. N. F. 39. 60.

Darstellung des Baryumsalzes der Dibrom-m-Kresol-Sulfonsäure:

$(C_6H.CH_3.Br_2.OH.SO_3)_2Ba + H_2O$

Die heisse Lösung des Kaliumsalzes wird mit concentrirter Lösung von Chlorbaryum versetzt, wobei das Barytsalz in weissen, glänzenden, krystallinischen Blättchen ausfällt.

Diese werden abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine nennenswerthe Reaction auf Baryumchlorid mehr gibt: Dann wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Man erhält nach dem Trocknen das Baryumsalz als schneeweisse, feine, glänzende Nädelchen.

Analyse des Baryumsalzes der Dibromkresolsulfonsäure.

Wasserbestimmung:

Das lufttrockene Salz wurde auf 120° C. drei Stunden erwärmt.

0,4813 gr. Salz verloren
0,0118 gr. H_2O.

Es entspricht dieses einem Mol. Wasser, denn es berechnet sich für die Formel:

$$(C_7H_4.OH.Br_2SO_3)_2.Ba + H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 2,1 %	2,4 %,

Baryumbestimmung:

Eine Baryumbestimmung des entwässerten Salzes durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Glühen ergab:

0,4710 gr. wasserfreies Salz lieferten
0,1310 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,0770 gr. Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_7H_4.OH.Br_2.SO_3)_2Ba$	
Ba = 16,5 %	16,3 %.

Oxydation der Dibrom-m-kresolsulfonsäure.

Etwa 3 gr. des Kalisalzes wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und Chromsäurelösung zugesetzt.

Nach wenigen Minuten tritt Trübung ein, der characteristische Geruch nach Chinon macht sich geltend und dieses scheidet sich in zahllosen, kleinen, glänzenden Blättchen aus.

Man setzt Aether zu und schüttelt im Scheidetrichter aus. — Als Nebenproduct bildet sich eine geringe Menge einer braunen, in Wasser und Aether unlöslichen, ölartigen Substanz, die man durch Wegschwemmen mit Wasser sorgfältig entfernt.

Aus dem Aether krystallisirt das gebildete Chinon in orangegelben Blättchen aus.

Durch Sublimation erhält man das

(2.6)Dibromtoluchinon

in hellgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 115° C. (uncorr.).

Analyse des Dibromtoluchinons:

$C_6H.Br_2.CH_3.O_2.$=280(Mol.).

Eine Analyse des Bromtoluchinons nach der Schmelzmethode mit kohlensaurem Natrium und Kaliumnitrat ergab folgendes Resultat:

0,2167 gr. angewandte Substanz liefert
0,2916 gr. AgBr =
0,0708 gr. Br, oder
57,2 % Br.

Berechnet für die Formel $C_7H_7Br_2O_2$:	Gefunden:
57,0 %	57,2 %.

Da hiermit also mit voller Sicherheit festgestellt ist, dass beim Bromiren der m-Kresol-p-Sulfonsäure nicht **einfache**, sondern gleich **zweifache Bromirung** erfolgt, so war natürlich vorauszusehen, dass beim Bromiren des Kalisalzes unter Anwendung von **zwei** Molecülen Brom (statt wie vorher mit 1 Molecül) eine um's Doppelte höhere Ausbeute erhalten werden muss.

Dies hat sich in der That beim Versuch bestätigt: Statt wie früher blos ca. 25—30 % der theoretischen Ausbeute, erhielt ich nun z. B. letztmals aus 20 gr. Kalisalz der Monosulfonsäure 26 gr. bromirtes Salz, was einer Ausbeute von ca. 60 % der theoretischen Berechnung entspricht.

Einwirkung von $2^1|_2$ Molecülen Brom auf das Kaliumsalz der Monosulfonsäure.

Man hätte nach Dem, was im Vorhergehenden über den Verlauf der Bromreaction nachgewiesen ist, erwarten sollen, dass bei Anwendung von $2^1/_2$ Molecülen Brom statt 2 Molecülen wahrscheinlich eine noch höhere Ausbeute an gebromter Sulfonsäure erhalten werde: Diese Annahme wurde aber **durch den Versuch nicht bestätigt.**

Vielmehr erhielt ich statt einer **besseren** Ausbeute an dibromkresolsulfonsaurem Kali **im Gegentheil eine geringere** (blos ca. 45 % gegen 60 % bei Anwendung von 2 Molecülen Brom), dagegen entstand unter diesen Umständen eine entsprechend grössere Menge von Dibromkresol und Tribromkresol.

(2.6)Dibrom-(3)Methyl-Phenol-(4)sulfonsäure:

$C_6H.OH.Br_2.CH_3.SO_3H + H_2O$.

Die freie Säure erhielt man aus dem Baryumsalz. Dieses wurde in wenig Wasser gelöst und mit wenigen Tropfen reiner Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt.

Auf tropfenweise, vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wird der Brei dünn und klar und nach einigem Stehenlassen filtrirt man die Lösung der freien Säure vom schwefelsauren Baryt ab. — Ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure ist unschädlich.

Durch Eindampfen und Krystallisieren über Schwefelsäure im Exsiccator erhält man die freie Säure rein in Form von weissen, glänzenden Blättchen, welche ein Mol. Wasser enthalten.

In heissem Wasser ist die freie Säure leicht löslich, in Alkohol und Aether bereits unlöslich.

Die Krystalle sind an der Luft beständig, zerfliessen beim Erwärmen im Krystallwasser nicht, sondern schmelzen erst nach Austritt des Wassers bei 140 ° C. (uncorr.)

Wasserbestimmung:

0,4325 gr. lufttrockene freie Säure verloren bei 120° C.
0,0221 gr. H_2O, entsprechend
5,1 %.

Berechnet:	Gefunden:
4,9 %	5,1 %.

1 H_2O.

Elementaranalyse:

Eine Verbrennung der wasserfreien Säure im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale ergab:

0,2067 gr. angewandte Substanz
0,1848 gr. CO_2 =
0,0504 gr. C =
24,38 %.

0,0360 gr. H_2O =
0,0040 gr. H =
~~3,33~~ %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 24,27 %	24,38 %
H = 2,02 %	1,90 %.

Salze.

Kaliumsalz:

$C_6H.CH_3.Br_2.OH.SO_3.K + H_2O$.

Darstellung vide pag. 20 Analyse: pag. 22.

Es krystallisirt in weissen, glänzenden, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln.

Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

In Alkohol und Aether unlöslich.

Baryumsalz:

$(C_6H.CH_3.Br_2.OH.SO_3)_2.Ba + H_2O$.

Darstellung und Analyse pag. 26.

Es krystallisirt in weissen, glänzenden, krystallinischen Blättchen.

In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich in heissem Wasser. In Alcohol und Aether unlöslich.

Silbersalz:

$C_6H.CH_3.Br_2.OH.SO_3.Ag + H_2O.$

Wasserbestimmung:

0,3215 gr. Salz verliert
0,0122 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
3,7 %	3,8 %.

Ich stellte das Silbersalz dar, indem ich die wässrige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Silber neutralisirte.

Es krystallisirt in weissen, baumartig verästelten Nädelchen.

In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; in Alcohol und Aether unlöslich.

Kupfersalz:

$(C_6.H.CH_3.Br_2.OH.SO_3)_2.Cu + 4H_2O.$

Wasserbestimmung:

0,4135 gr. Salz verliert
0,0368 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
8,72 %	8,9 %.

Darstellung analog dem Silbersalz. — Bildet grüne Nädelchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind; in Alcohol und Aether unlöslich.

Cobaltsalz:

$(C_6H.CH_3.Br_2.OH.SO_3)_2Co + 4H_2O$.

Wasserbestimmung:

0,3825 gr. Salz verliert
0,0344 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
8,77 %	9,0 %.

Darstellung und Löslichkeit analog dem Kupfersalz. Blassrothe Nädelchen.

Nickelsalz:

Krystallisirt in kleinen, hellgrünen Nadeln.

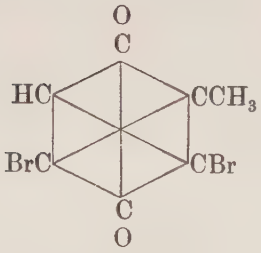
Ammoniumsalz.

Kleine, weisse Blättchen, in heissem Wasser leicht löslich.

Bleisalz.

Feine, kleine weisse Nadeln, in heissem Wasser leicht löslich.

(2.6)Dibromtoluchinon:



Durch Oxydation des Kaliumsalzes. Darstellung oder pag. 20.

Hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 115° C. (uncorr.).

In Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alcohol.

Dibromtoluhydrochinon:

$C_6H.(OH).CH_3.Br_2.$
1. 4. 3. 2. 6.

Ich löste einige Gramme des Dibromtoluchinons in Aether im Scheidetrichter, unterschichtete mit verdünnter Salzsäure und brachte einige Körner Zinnchlorür hinzu.

Nach einigem Schütteln entfärbt sich die Lösung vollständig und man lässt nun die salzsaure Schicht ab.

In der ätherischen Lösung des Dibromtoluhydrochinons ist noch etwas Zinnchlorür gelöst, welches man durch nochmaliges Auswaschen mit Salzsäure und dann noch mit Wasser entfernt.

Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man das

Dibromtoluhydrochinon

als grauweisse Masse, die man aus Alcohol mit Wasserzusatz umkrystallisirt: So erhält man lange, feine, weisse Nadeln von asbestartigem Aussehen vom Schmelzpunkt 82° C. (uncorr.).

In Wasser ist das Hydrochinon unlöslich, in Alcohol und Aether leicht löslich.

Sulfonirung des m-Kresols in der Kälte.

Die Thatsache, dass bei der Sulfonirung des o-Kresols in der Kälte zum grössten Theil die Orthosulfonsaure entsteht, veranlasste mich, noch einmal zu untersuchen, ob nicht durch recht vorsichtige Sulfonirung des m-Kresols in der Kälte am Ende doch die isomere m-Kresol-o-Sulfonsäure erhalten werden könnte.

20 gr. concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht wurden in einem Kölbchen in einer Kältemischung von zerstossenem Eis und Kochsalz tüchtig gekühlt: Dann gab ich tropfenweise langsam 20 gr. gut gekühltes m-Kresol zu unter beständigem Schütteln und liess das Gemisch drei Tage in der Kälte stehen. — Die Kältemischung wurde jeden Morgen erneuert, so dass die Temperatur (der Versuch wurde im Winter ausgeführt) nicht einen Moment über 0° C. stieg. — Ich löste dann das

Sulfonirungsproduct in Wasser wie früher und fand, dass, entgegen der Sulfonirung bei gewöhnlicher Temperatur, in der Kälte ein ziemlich beträchtlicher Theil des m-Kresol unsulfonirt bleibt: Dasselbe schwimmt als grosse ölige Tropfen auf der wässrigen Lösung.

Ich schüttelte nun mit Aether aus und neutralisirte die wässrige Schicht bei gewöhnlicher Temperatur (ohne alles Erwärmen) mit kohlensaurem Baryt. Der Filterrückstand wurde nach dem Abfiltriren der Lösung mit heissem Wasser ausgewaschen: Beide Filtrate wurden getrennt zur Krystallisation eingedampft.

Wenn neben dem ziemlich leicht löslichen Barytsalz der Parasulfonsäure noch ein schwerer lösliches, etwa das isomere orthosulfonsaure Salz entstanden sein sollte, so müsste sich dies durch verschiedene Krystallisation erweisen:

Um vollständig gewiss hierüber orientirt zu sein, liess ich die Lösung des in der Kälte neutralisirten Baryumsalzes durch langsames vorsichtiges Eindampfen in vier Fractionen auskrystallisiren.

Ich verwandelte nun die erhaltenen vier Fractionen, jede für sich, durch Umsetzung mit schwefelsaurem Kali ins Kaliumsalz und bromirte die einzelnen so erhaltenen Lösungen vorsichtig wie seither in der Kälte.

Durch Eindampfen der verschiedenen Filtrate erhielt ich in allen vier Fällen **genau ein und dasselbe Kalisalz** der Dibromkresolsulfonsäure, wie ich dasselbe sonst stets erhalten und schon eingangs meiner Arbeit beschrieben habe.

Nach allen diesen, mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Versuchen kann es für mich keinem Zweifel mehr unterliegen, dass **m-Kresol-o-sulfonsäure** wenigstens auf diesem Weg [der directen Sulfonirung **nicht** erhalten werden kann, dass vielmehr durch Sulfoniren des m-Kresols **in der Kälte sowohl wie bei gewöhnlicher Temperatur** immer nur die p-Sulfonsäure erhalten wird. Man muss demnach annehmen, dass wenn überhaupt die Orthosulfonsäure (Sulfongruppe in o-Stellung zum Hydroxyl) entsteht, dieselbe so unbeständig ist, dass sie sich schon bei der geringsten Wärmereaction in die para-Säure umlagert.

Einwirkung von Jod auf die m-Kresol-p-Sulfonsäure.

Im Anschluss an vorbeschriebene Arbeit suchte ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Kehrmann, Assistenten am hiesigen Laboratorium, zu constatiren, ob auch bei Einwirkung von Jod dieselben Gesetzmässigkeiten wie bei Einführung von Brom stattfinden, oder ob es hier vielleicht möglich sei, statt des Dijod-Derivates auch eine Monojod-Monosulfonsäure zu erhalten.

Um ein **Mono**-Jodderivat zu erhalten, müsste man nach der Gleichung:

$$5(C_6H_3.CH_3.OH.SO_3K)+4J+HJO_3=$$
$$5(C_6H_2.CH_3OH.J.SO_3K)+3H_2O$$

auf 5 Molecüle Salz 4 Atome Jod, und 1 Molecül Jodsäure anwenden.

Demzufolge kämen, da das Molecül Kalisalz = 226, 1 Atom Jod = 127, auf 15 gr. Salz $8^1/_2$ gr. Jod.

9 gr. Jod wurden nun durch Wägung in 5 Theile getheilt. — 1 Theil Jod wird mit chlorsaurem Kali und wenigen Tropfen Salpetersäure zu Jodsäure oxydirt, bis alles Jod verschwunden und kein Geruch nach Chlor mehr entsteht.

Hierauf wird das Product mit Kalilauge alkalisch gemacht; sich niederschlagendes jodsaures Kali wird durch Kochen mit Wasser wieder gelöst.

Die übrigen 4 Theile Jod löst man in Kalilauge und setzt die Lösung der Jodsäure hinzu.

Nun fügt man tropfenweise die Lösung des Jod zur Lösung des Kalisalzes der Monosulfonsäure, bis alles Jod verschwunden ist.

Der grösste Theil des Kalisalzes der m-Kresol-Jod-Sulfonsäure fällt gleich als dunkelgelbe, glänzende, kleine Blättchen aus. Es wird abgesaugt und das Salz durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus Wasser vollständig rein erhalten als glimmerartig glänzende, dunkel-orangegelbe Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Zunächst unterwarf ich das Kalisalz der jodirten Sulfonsäure des m-Kresols der Analyse.

Analyse des Kalisalzes der jodirten Sulfonsäure.

Wasserbestimmung:

0,4105 gr. Substanz verloren
0,0160 gr. H_2O, entsprechend
3,81 % H_2O.

Jodbestimmung nach Carius:

0,3980 gr. Substanz ergaben
0,3915 gr. AgJ =
0,2116 gr. J.

Berechnet für Mono-Jodsulfonsäure	36,0 %
„ „ Di-Jodsulfonsäure	53,1 %
Gefunden	54,1 % Jod.

Es ist somit bewiesen, dass wie für Brom, auch für Jod die Thatsache gilt, dass kein Monoderivat, sondern stets gleich ein Diderivat beim Einwirken von 1 Molecül Brom, resp. 1 Atom Jod entsteht.

Wie beim Bromiren, so erhielt ich auch beim Jodiren selbstverständlich nun bei Einwirkung von 2 Atomen = 1 Mol. Jod auf 1 Mol. Kalisalz die ungefähr doppelte Ausbeute an Dijod-Monosulfonsäure.

Ich wies die Identität des im letzteren Falle erhaltenen Productes mit ersterhaltenem noch durch eine Jodanalyse nach.

Diese ergab nach Carius:

0,3325 gr. Substanz ergaben
0,3201 gr. AgJ =
0,1729 gr. J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 53,1 %	52,4 %,

also das Dijodderivat.

Im Anschluss an den gefundenen Wassergehalt von 3,8 % und die festgestellte Formel:

$$C_6H.CH_3.J_2.OH.SO_3K$$

berechnet sich der Krystallwassergehalt des Kalisalzes auf:

$$1H_2O.$$

Dijod-m-kresol-p-sulfonsäure.

Baryumsalz.

Die Darstellung geschieht analog wie beim Baryumsalz der Dibromsulfonsäure aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit concentrirtem Baryumchlorid.

Nachdem das Salz gut ausgewaschen und frei von Baryumchlorid war, machte ich mit der wasserfreien Substanz noch eine

Baryumbestimmung:

Eine Analyse durch Abrauchen mit Schwefelsäure ergab:

0,4275 gr. Substanz liefern
0,0975 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,0573 gr. Ba, entsprechend
13,4 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 13,5 %	13,4 %.

Das Baryumsalz der Dijodsulfonsäure bildet ein gelbweisses krystallinisches Pulver und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dijod-m-kresol-p-sulfonsäure.

Die freie Säure erhielt ich aus dem Baryumsalz durch vorsichtiges Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure und durch Verdunsten der Lösung unter dem Exsiccator als gelbe, kleine, baumartig verästelte Nädelchen.

Die Lösung durfte nur wenig auf dem Wasserbade eingedampft werden, da sonst Zersetzung eintrat unter dem Auftreten des Geruches nach Jod.

Eine Schmelzpunktbestimmung ist resultatlos, da sich die krystallisirte freie Säure, ohne zu schmelzen, schon gegen 70° C. anfängt zu zersetzen.

In kaltem Wasser ist die freie Säure leichter löslich als die Salze; in Aether und Alcohol ist sie unlöslich.

Dijod-toluchinon.

Die Darstellung geschieht analog wie beim Dibromtoluchinon durch Oxydiren des Kalisalzes der Dijodsulfonsäure mit Chromsäure und Schwefelsäure.

Durch Verdunsten der ätherischen Lösung und Sublimation der getrockneten Substanz erhielt ich das Dijodtoluchinon als dunkelorangegelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 112° C.

In Wasser ist es unlöslich, in Aether und Alcohol leicht löslich.

m-Kresol-Disulfonsäure.

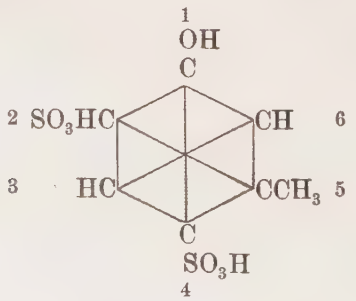
Claus und Krauss[1] erhielten für die Disulfonsäure des m-Kresols noch keinen Stellungsnachweis.

Es war desshalb nach den bei Einwirkung von Brom auf die m-Kresol-p-Sulfonsäure erhaltenen Resultaten doppelt interessant, auch die Einwirkung von Brom auf die Disulfonsäure des m-Kresol näher zu untersuchen, um eventuell dabei auch zu einem Stellungsnachweis der zweiten Sulfongruppe zu gelangen.

Ich ging von der Annahme aus, dass beim Bromiren der Disulfonsäure zwei Fälle vor Allem möglich wären:

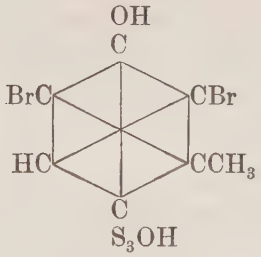
Einmal könnte Brom substituiren wie bei der Monosulfonsäure, anderntheils aber könnte das Brom auch die eine oder andere Sulfongruppe herauswerfen und an deren Stelle eintreten.

Wenn die Disulfonsäure des m-Kresol die Structur hat, wie sie Claus und Krauss als die wahrscheinlichste annehmen:



[1] Claus und Krauss: Berl. Ber. XX, 3089 b. Siehe auch: Krauss: Freiburger Dissert. 1887.

so würde, wenn in letzterem Falle ein Atom Brom die Sulfongruppe, die zur Hydroxyl-Gruppe in Ortho-Stellung steht, ersetzt, eine Monobrom-mono-para- (zum Hydroxyl) Sulfonsäure entstehen, oder aber, wenn **zugleich** mit der Beseitigung dieser Sulfongruppe noch ein **zweites Bromatom** für ein Wasserstoffatom substituirend eingeführt wird, dann muss **dieselbe Dibromsulfonsäure** resultiren, welche bei Einwirkung von Brom auf die Monosulfonsäure erhalten wird und oben als der Structur:



entsprechend beschrieben ist.

In beiden Fällen muss durch Oxydation des Bromirungsproductes ein Chinon erhalten werden; im ersteren Falle ein **Monobromtoluchinon**, im zweiten Fall das oben beschriebene Bibromtoluchinon vom Schmelzpunct 115° C. Würde die Sulfongruppe, die zur Hydroxylgruppe in Para-Stellung steht, verdrängt und durch Brom ersetzt werden, so könnte bei der Oxydation ein Chinon entstehen.

Ueber diese verschiedenen Möglichkeiten suchte ich mir nun durch die nachstehend beschriebenen Versuche Gewissheit zu verschaffen.

Zunächst stellte ich nach den Angaben von Krauss die Disulfonsäure des m-Kresols dar.

Ich sulfonirte 20 gr. Kresol mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure (ca. 40 % Anhydrid) und erwärmte ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade.

Nach 2tägigem Stehenlassen wurde das Sulfonirungsproduct in Wasser gelöst, und nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt die Lösung zur Krystallisation eingedampft. — Dabei erhielt ich ein weisses krystallinisches Pulver, — das ganz wie ein einheitliches Salz aussah. Für die Bromreaction wandelte ich dies Baryumsalz zunächst in das Kaliumsalz um. Als ich es aber durch vorsichtiges Ausfällen des Baryums mit schwefelsaurem Kali in die Kaliumverbindung umsetzte und deren vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung zur Krystallisation brachte, erhielt ich bei fractionirtem Eindampfen der Lösung **zweierlei Krystalle:** In geringen Mengen krystallisirten nämlich als erste Fraction kleine weisse Nadeln, während aus der Mutterlauge als zweite und dritte Fraction in ca. 70 % der theoretischen Ausbeute grosse helle rhombische Tafeln anschossen, die theilweise zu hübschen Krystallgruppen vereinigt waren.

Zunächst war ich der Ansicht, dass erstere Krystalle das Kalisalz der Monosulfonsäure sein und letztere das Kalisalz der Disulfonsäure repräsentiren möchten: Allein die Schwefelbestimmungen nach Carius zeigten sofort, dass ich es mit einem **neutralen** und einem **sauren Kalisalze der Disulfonsäure** zu thun hatte und zwar in weitaus grösster Menge mit dem sauren Salze.

Schwefelbestimmung der ersten, in Nadeln krystallisirten Fraction des Kaliumsalzes.

0,3525 gr. wasserfreie Substanz ergaben:
0,4871 gr. gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,0669 gr. S, entsprechend
18.9 % S.

Die Zahl 18,9 führt zu der Formel des neutralen m-kresol-disulfonsauren Kaliums:

$C_6H_2.CH_3.OH.(SO_3K)_2$:

Berechnet:	Gefunden:
18,6 % S	18,9 % S.

Während sich für m-kresol-monosulfonsaures Kalium:

14,6 % S

berechnen.

Analyse des in rhombischen Tafeln krystallisirten Kaliumsalzes.

0,3785 gr. Substanz ergab nach dem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr:
0,5890 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,0808 gr. S, entsprechend
21,1 % S.

Für saures kresoldisulfonsaures Kali:

$C_6H_2.CH_3.OH.SO_3H.SO_3K$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 20,9 %	21,1 %.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Baryumsalz der Disulfonsäure einheitlich und neutral war und dass erst durch die Umsetzung mit schwefelsaurem Kali, ich hatte jedenfalls saures schwefelsaures Kali zur Anwendung gebracht, die Bildung von saurem Salz der zweibasischen Disulfonsäure entstanden ist.

Neutralisirt man die Tafeln des sauren Salzes mit kohlensaurem Kali und lässt diese Lösung langsam krystallisiren, so erhält man kleine, weisse Nadeln, die identisch sind mit den oben erwähnten Krystallen des neutralen m-kresoldisulfonsauren Kali's.

Einwirkung von 1 Molecül Brom auf 1 Molecül saures m-kresol-disulfonsaures Kali.

Um ein monobrom-disulfonsaures Salz zu erhalten, liess ich entsprechend der Umsetzungsgleichung:

$$C_6H_2.CH_3.OH.SO_3H.SO_3K + Br_2 =$$
$$C_6H.CH_3.OH.Br.SO_3H.SO_3K + HBr$$

nach dem Ansatz:

$$306 : 160 = 10 : X \; ; \; X = 5{,}2 \text{ gr. Br.}$$

auf 10 gr. des Säure-Kaliumsalzes nicht ganz 6 gr. Brom in wässriger Lösung tropfenweise zur verdünnten Salzlösung unter stetem Umschütteln zufliessen.

Die Lösung trübt sich in der Kälte schwach milchig, wird aber durch Kochen wieder klar: Ein Beweis dafür, dass **alles Brom** zur Bildung von **gebromter Sulfonsäure verbraucht** wird und **nicht** nebenbei **Bromkresol** entsteht.

Beim Erkalten der Lösung, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, scheidet sich schon von dem Salz in Form von farblosen, meist kugelförmig gruppirten Nadeln aus, nach weiterem Abdampfen erhält man eine zweite und dritte Fraction derselben Krystalle, die nach ihrer Krystallform mit den früher erhaltenen Krystallen des Kalisalzes der Dibrommonosulfonsäure des m-Kresols genau identisch sind.

Wenn dies der Fall, dann muss beim Bromiren der Disulfonsäure mit 1 **Molecül Brom** natürlich **die Hälfte der in die Reaction eingeführten Kresoldisulfonsäure unverändert bleiben**: Und das konnte allerdings nachgewiesen werden.

Ebenso ergaben auch die Analysen die vollständigste Uebereinstimmung mit der Formel:

$$C_6H.CH_3.OH.Br_2.SO_3K + H_2O.$$

Analyse des durch Bromiren der m-Kresoldisulfonsäure erhaltenen Kalisalzes.

Wasserbestimmung:

0.4325 gr. Salz verloren beim Trocknen zum constanten Gewicht:
0,0250 gr. H_2O, entsprechend
5,8 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O 5,5 %
„ „ 2 „ „ 10,5 %
Gefunden 5,8 %,
entsprechend $1H_2O$.

Brombestimmung:

0,2645 gr. der getrockneten Substanz lieferten:
0,2615 gr. AgBr =
0,1113 gr. Br, entsprechend
42,1 % Br.

Berechnet für saures bromkresoldisulfonsaures Kali:
$C_6H.CH_3Br.OH.SO_3H.SO_3K$:
20,8 % Brom.

Berechnet für bromkresolmonosulfonsaures Kali
$C_6H_2.CH_3.Br.OH.SO_3K$:
26,4 % Brom.

Berechnet für dibromkresolmonosulfonsaures Kali
$C_6H.CH_3.Br_2.OH.SO_3K$
41,6 % Brom.

Gefunden: 42,1 % Br.

Gleichzeitig mit der Brombestimmung wurde auch **eine Schwefelbestimmung nach Carius** (getrennt von der Brombestimmung) ausgeführt.

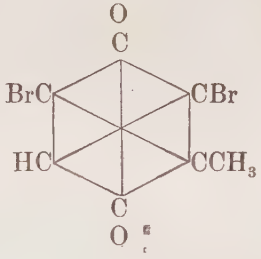
0,4585 gr. entwässerte Substanz ergaben:
0,2701 gr. $BaSO_4$ =
0,0371 gr. S, entsprechend
8,1 % S.

Berechnet für dibromkresolmonosulfonsaures Kali
$C_6H.CH_3.Br_2.OH.SO_3K$:
8,3 % S.

Dieses Resultat correspondirt mit dem gefundenen Bromgehalt für dibrommonosulfonsaures Kali.

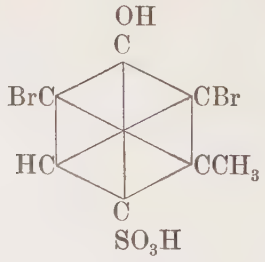
Ziehen wir nun noch die Identität der Krystalle mit den früher erhaltenen und die Thatsache in Betracht, dass auch das beim Bromiren erhaltene Salz bei der Oxydation das oben beschriebene (2.6)Dibromtoluchinon gibt, so steht es ganz ausser Zweifel, dass beim Bromiren der m-Kresol-Disulfonsäure **nie eine gebromte Disulfonsäure** entsteht, sondern dass die **eine**, und zwar **die zur Hydroxylgruppe nicht in Parastellung stehende** Sulfongruppe herausgeworfen wird und dass ausser dem an Stelle dieser Sulfongruppe tretenden Bromatoms noch ein **zweites** Bromatom für Wasserstoff substituirt wird.

Da das (2.6)Bromtoluchinon vom Schmelzpunkt 115 ° C. die Structur:



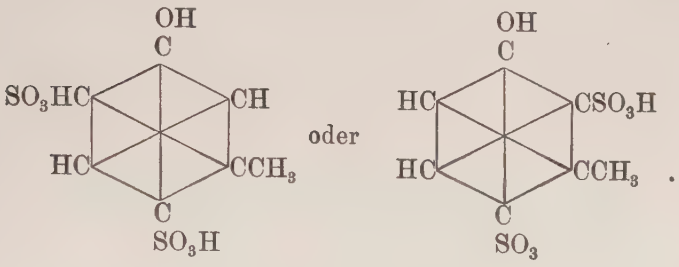
hat,

so kommt der Säure unzweifelhaft die Formel:



zu, und da eins der Bromatome bei der Bildung dieser Dibromsulfonsäure für die **zweite** Sulfongruppe eintritt, so kann letztere in der Disulfonsäure nur eine der beiden Ortho-Stellungen zum Hydroxyl einnehmen.

Der Disulfonsäure des m-Kresols kommt also eine der beiden folgenden Structurformeln zu:



Kurze Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der Sulfonirung des m-Kresols in der Kälte entsteht nur ein und dieselbe Säure, nämlich die auch bei gewöhnlicher Temperatur entstehende Parasulfonsäure.

2. Beim Bromiren der p-Sulfonsäure des m-Kresols entsteht niemals eine Monobromsulfonsäure, sondern stets gleich eine Dibromkresolsulfonsäure.

3. Beim Bromiren findet hiebei keine Umlagerung der Sulfongruppe statt; dieselbe bleibt in Parastellung zum Hydroxyl, denn durch Oxydation des dibromsulfonsauren Kali's entsteht Dibrom**toluchinon**, das durch Reduction mit Zinn und Salzsäure zu Hydrotoluchinon wird.

4. Durch Anwendung von mehr als der berechneten Menge ($2^1/_2$ Mol.) Brom entsteht keine bessere Ausbeute an Dibromsulfonsäure, sondern eine geringere und ein grösserer Ausfall von Bromkresol.

5. Als Nebenproduct bei der Bromirung der Monosulfonsäure entsteht niemals für sich Mono-, Di- oder Tri-Brom-Kresol, sondern stets gleich ein Gemisch von Dibromkresol und Tribromkresol.

6. Durch Einwirkung von Jod erhält man analog wie beim Bromiren niemals eine Mono-Jodsulfonsäure, sondern auch gleich eine Di-Jod-p-sulfonsäure.

7. Beim Bromiren der Disulfonsäure des m-Kresols wird unter allen Verhältnissen eine Sulfongruppe herausgeworfen.

8. Die verdrängte Sulfongruppe ist nicht die zum Hydroxyl in Para-Stehende, da das Bromirungsproduct bei der Oxydation noch Chinon gibt.

9. Beim Bromiren der m-Kresol-Disulfonsäure erfolgt stets zugleich eine doppelte Reaction: Indem die zweite, zur Hydroxylgruppe orthoständige, Sulfongruppe durch Brom verdrängt wird, tritt gleichzeitig noch ein zweites Bromatom für Wasserstoff ein unter Bildung der Dibrom-m-Kresol-p-Sulfonsäure.

Die vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Elbs und Herrn Dr. Kehrmann, Assistent am hiesigen Laboratorium, für die mir bei meinen Untersuchungen stets in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., 1. Juli 1888.

August Dreher.